

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-222350

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.CI.

C09K 3/00

C08F299/00

C09K 3/18

(21)Application number : 04-059580

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : MORIMITSU TATSUYA
SUGANO NOBUMORI

(54) MOISTURE ABSORBING AND RELEASING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a water-based moisture absorbing and releasing material useful for an anticingling material, a nondripping material, a drying agent, a humidity sensor, a humidity regulating agent or the like.

CONSTITUTION: The title material comprises photosensitive fine microgel particles prepared by reacting the carboxyl groups of fine microgel particles prepared by emulsion-polymerizing a monomer containing a polymerizable double bond in the presence of a carboxylic compound as an emulsifier with the epoxy groups of a compound containing an epoxy group and at least one polymerizable double bond in the molecule. This material has moisture absorbency corresponding to the amount of the carboxyl groups present on the surface of the photosensitive microgel and can release the absorbed moisture quickly at a low humidity. The properties such as strengths, hardness and weather resistance of the above material can be controlled by varying the density of the functional groups on the surface of the fine photosensitive microgel particle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2850632

[Date of registration] 13.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-222350

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 K 3/00	N	9049-4H		
C 08 F 299/00	MRN	7442-4J		
C 09 K 3/18		8318-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号	特願平4-59580	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月14日	(72) 発明者	守満 達也 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	菅野 宣盛 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 吸放湿性材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 防曇材料、結露防止材料、乾燥剤、湿度センサー、湿度調節剤等に有用な水系の吸放湿性材料の提供を目的とする。

【構成】 重合性二重結合を有するモノマーをカルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成してなるマイクロゲル微粒子(A)のカルボキシル基と、1分子中にエポキシ基及び少なくとも一つの重合性二重結合を有する化合物(B)のエポキシ基とを反応させてなる感光性マイクロゲル微粒子を含む吸放湿性材料。

【効果】 感光性マイクロゲル表面のカルボキシル基の量に応じた吸湿性を有し、かつ低湿度下では速やかに放湿する吸放湿性材料が得られた。また、コアを構成する重合性二重結合を有するモノマーの種類、または感光性マイクロゲル微粒子表面の官能基密度を変えることによって、吸放湿性材料の強度、硬度、耐候性等の諸物性をコントロールできる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合性二重結合を有するモノマーをカルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成してなるマイクロゲル微粒子（A）のカルボキシル基と、1分子中にエポキシ基及び少なくとも一つの重合性二重結合を有する化合物（B）のエポキシ基とを反応させてなる感光性マイクロゲル微粒子を含むことを特徴とする吸放湿性材料。

【請求項2】感光性マイクロゲル微粒子を含む水系分散液を乾燥後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする請求項1記載の吸放湿性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、吸放湿性材料に関するものであり、さらに詳しくは、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射により優れた吸放湿特性が得られる、防曇材料、結露防止材料、乾燥剤、湿度センサー、温度調節剤等に有用な水系の吸放湿性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、吸湿性を有する材料としては、ポリアクリル酸塩系、ポリビニルアルコール系、ポリアクリルアミド系等の吸水性樹脂を配合したものが多く用いられている。これら吸水性樹脂を配合した材料は、吸湿量、吸湿速度に優れ、短時間で空気中の水分、水滴等を吸収するため、結露防止材料等の用途においては大変有効な材料である。しかしながら、これらの材料は吸湿特性に優れる反面、一度吸収した水分を自己放出する機能を持たないため、吸放湿性が要求される分野、例えば温度調節剤等に用いることはできなかった。また、水系塗料とした場合に、吸水性樹脂が配合されているため、増粘あるいはゲル化することが多く、塗料として用いることは難しかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究したところ、表面にカルボキシル基と重合性二重結合を有する感光性マイクロゲル微粒子を含む材料を用いた場合、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射による架橋後に良好な吸放湿特性が発現されることを見だし本発明に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、重合性二重結合を有するモノマーをカルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成してなるマイクロゲル微粒子（A）のカルボキシル基と、1分子中にエポキシ基及び少なくとも一つの重合性二重結合を有する化合物（B）のエポキシ基とを反応させてなる感光性マイクロゲル微粒子を含むことを特徴とする吸放湿性材料を提供する。

【0005】重合性二重結合を有するモノマーのうち、1官能モノマーとしては、

10

20

30

40

50

2

(a) (メタ) アクリレート系：(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル等の(メタ) アクリル酸のC1～C18アルキルエステル：グリシジル(メタ) アクリレート：アリル(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリル酸のC2～C20アルケニルエステル：ヒドロキシルエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシルエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリル酸のC2～C20ヒドロキシルアルキルエステル：アリルオキシルエチル(メタ) アクリレート等の(メタ) アクリル酸のC3～C19アルケニルオキシルアルキルエステル：(メタ) アクリル酸など、

(b) ピニル芳香族化合物：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレンなど、

(c) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン：酢酸ビニル、ビニルプロピオネートなど、が挙げられる。

【0006】また、マイクロゲル微粒子の内部を3次元架橋させるための、重合性二重結合を2つ以上有する架橋性モノマーとしては、

(a) (メタ) アクリレート系：トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリル酸エステル、グリコール類のジ(メタ) アクリル酸エステル、ポリオールのジ(メタ) アクリル酸エステル、ポリウレタン類のジ(メタ) アクリル酸エステル、ポリエステルのジ(メタ) アクリル酸エステルなど、

(b) ポリオレフィン系化合物：ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ジビニルベンゼンなど、が挙げられる。

【0007】これらのモノマーは所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、あるいは2種またはそれ以上組み合わせて使用することもできる。但し、1官能モノマーを用いる際は、単独ではマイクロゲル微粒子内部が3次元架橋しないため、重合性二重結合を2つ以上有する架橋性モノマーとの併用、または乳化剤として重合性二重結合を有するモノマーと反応可能な反応性乳化剤を用いる等の必要がある。マイクロゲル微粒子内部を3次元架橋することにより、吸放湿性材料とした際の、強度等の物性向上が図れる。1官能モノマーと架橋性モノマーとの比率は、通常、モル比で100:0.1～50、好ましくは100:0.1～30である。

【0008】カルボキシル基含有化合物としては、乳化剤としての効果のあるものであり、通常、カルボキシル基含有化合物中のカルボキシル基をアルカリ金属または

アンモニウム等で中和しカルボン酸塩としたものが用いられる。このような乳化剤のうち、低分子乳化剤としては、カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸類、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の重合性モノマーとアルカリ金属、アンモニウム等との反応物がある。

【0009】また、高分子乳化剤としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有する重合性モノマーとアルカリ金属またはアンモニウム等との反応物の単独重合物、あるいは上記カルボキシル基を有する重合性モノマーとアルカリ金属またはアンモニウム等との反応物と他の重合性モノマー、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル等の(メタ)アクリル酸のC1～C18アルキルエステル：グリジル(メタ)アクリレート：アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC2～C8アルケニルエステル：ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC2～C8ヒドロキシアルキルエステル：アリルオキシルエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸のC3～C19アルケニルオキシルアルキルエステル等の中から選ばれたビニルモノマー1種以上とを共重合させて得られるものを選ぶことができる。高分子乳化剤とする場合、カルボキシル基を有する重合性モノマーとアルカリ金属あるいはアンモニア等との反応を、上記に示すように、単独重合あるいは他のビニルモノマーとの共重合の前に行なっても良く、また単独重合、他のビニルモノマーとの共重合の後に行なっても良い。

【0010】これらの高分子乳化剤はそのまま、またはグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とカルボキシル基の一部とを反応させることにより重合性二重結合が導入された反応性乳化剤としても使用することができる。高分子乳化剤は水溶性の程度を制御できるため、耐水性の要求される用途においては好ましい乳化剤である。また、乳化を助ける目的で、アニオン系、ノニオン系の低分子界面活性剤を耐水性等の物性を損なわない範囲で高分子乳化剤と併用しても良い。重合性二重結合を有するモノマーの乳化重合は、水系で、50～95℃望ましくは65～80℃の温度で行われ、乳化重合時の重合性二重結合を有するモノマーと乳化剤とを合わせた固形分は、10～60重量%望ましくは15～45重量%である。また、重合開始剤としては、通常の乳化重合で用いられているものであれば特に制限なく用いることができる。

【0011】重合性二重結合を有するモノマーと乳化剤として用いられるカルボキシル基含有化合物との比率は、重合性二重結合を有するモノマー100重量部(固形分)に対して2～300重量部、好ましくは5～200重量部である。カルボキシル基含有化合物が2重量部

より少ないと、吸湿量が減少するため所望の特性が得られなくなり、また300重量部より多くなると、吸湿量は増すものの放湿特性が悪くなるため好ましくない。このようにして得られるマイクロゲル微粒子(A)の粒径は、光散乱法による測定で10～500nmである。

【0012】さらに、マイクロゲル微粒子(A)の表面に存在するカルボキシル基と、1分子中にエポキシ基及び少なくとも1つの重合性二重結合を有する化合物(B)のエポキシ基とを反応させることにより、重合性二重結合がマイクロゲル微粒子表面に導入される。化合物(B)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、N-グリシジル(メタ)アクリルアミド、グリシジルアリルエーテル、1,2エポキシ-5-ヘキセン等の重合性二重結合を有するエポキシ化合物、グリシジルシンナメート等が挙げられる。これらの化合物(B)は所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてよく、あるいは2種またはそれ以上組み合わせて使用することもできる。

【0013】エポキシ基は、マイクロゲル微粒子(A)表面のカルボキシル基に対してモル比で100%の範囲内で反応させることができるが、反応比率は吸放湿特性、強度、硬度等の諸物性に応じて適宜選択される。この反応は、表面にカルボキシル基を有するマイクロゲル微粒子水系分散液にエポキシ化合物を混合し、30℃～90℃望ましくは60℃～80℃の温度で2時間以上攪拌するだけで終了する。なお、この反応のみならず、本発明における全ての反応は水系分散液中で行うことができるという利点がある。

【0014】また、感光性マイクロゲル微粒子を含む水系分散液には、各種の機能をもたす目的で、必要に応じて重合性二重結合を有するモノマー、オリゴマー、及び高分子化合物、あるいは重合性二重結合を有さない高分子化合物等を本来の目的を損なわない範囲で添加してもよい。本発明の吸放湿性材料の製造工程中に得られる表面に重合性二重結合を有さないマイクロゲル微粒子(A)もこれらの1例として挙げができる。また、消泡剤、酸化防止剤、防腐剤等の添加剤も本来の目的を損なわない範囲で添加してもよい。

【0015】以上のようにして製造される感光性マイクロゲル微粒子を含む水系分散液を乾燥後、紫外線、電子線等の活性エネルギー線を照射することにより良好な吸放湿特性を有する吸放湿性材料を得ることができる。なお、活性エネルギー線の照射による架橋反応を促進する目的で、必要に応じて光開始重合剤を添加することができる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]2-モルホリノプロパン等が挙げられる。これらの光重合開始剤の添加量

5

は、感光性マイクロゲル微粒子の固形分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で用いることが望ましい。

【0016】活性エネルギー線を照射する際には、感光性マイクロゲル微粒子を含む水系分散液をプラスチック基材、金属基材、紙基材等の上へ塗布、あるいはキャスト法等によりシート状とし、その後、活性エネルギー線を照射するのが望ましい。塗布方法としては特に制限はなく、水系分散液の粘度、塗布膜厚に応じて、一般に用いられているコーティング等を適宜用いることができる。このように、活性エネルギー線の照射後に初めて良好な吸放湿特性を有するようになるのは、照射前はカルボキシル基含有化合物が3次元架橋構造をとっていないため十分な吸湿性が発現できないからである。よって、3次元架橋構造をとる前、即ち感光性マイクロゲル微粒子が水中に分散している状態では、吸湿力に起因する増粘、ゲル化現象が起こりにくくなり、感光性水系塗料として用いることが可能となる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」と「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

(実施例1)

(a) 高分子乳化剤の合成

アクリル酸70部、2-エチルヘキシルアクリレート70部及び2-プロパノール140部を1リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリル（以後AIBNと記す）を1.1部添加し80℃で2時間保持し、ついでAIBNを0.3部添加し、その後80℃で4時間反応混合物を保持して重合を完結した。その後、10%水酸化ナトリウム水溶液272.2部と水200部の混合物を加え、加熱して共沸蒸留により2-プロパノール及び水を除去し、高分子乳化剤を得た。一晩放置した後、グリシジルメタクリレート13.8部を加え空気雰囲気下で80℃に加熱し4時間保持することにより反応性高分子乳化剤を得た。その後、反応性高分子乳化剤の固形分が25%となるように調整した。

【0018】(b) 感光性マイクロゲルの合成

R-45ACR-LC（出光石油化学株式会社製ポリブタジエンのジメタクリレート変性物）100部、(a)で合成した高分子乳化剤水溶液80部（固形分20部）及び脱イオン水200部を1リットル反応容器中で攪拌*

*下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。5%アソビスマジノプロパン2塩酸塩（以後AAPDと記す）水溶液を16部添加し80℃で2時間保持した。ついで5%AAPD水溶液4部添加し、添加終了後反応混合物を80℃で4時間保持して重合を完結し、マイクロゲル微粒子水系分散液を得た。得られたマイクロゲル微粒子水系分散液を一晩放置した後、グリシジルメタクリレート4.5部を加え空気雰囲気中で80℃に加熱し4時間保持することにより、表面にカルボキシル基と重合性二重結合を有する感光性マイクロゲル微粒子水系分散液を得た。光散乱法による感光性マイクロゲル微粒子の粒径の測定結果は約220nmであった。

【0019】(c) 吸放湿性材料の製造

(b)で得られた感光性マイクロゲル微粒子水系分散液の固形分を30%に調整し、水系分散液50部（固形分15部）に、光開始剤としてダロキュア2959（メルク社製）を0.3部加え、その後、キャスト法により乾燥膜厚が500μmのシートとした。得られたシートに1000mJの紫外線を照射して架橋させ、吸放湿性材料を得た。

【0020】(実施例2) R-45ACR-LC100部の代わりに2-エチルヘキシルアクリレート95部、エチレングリコールジメタクリレート5部を用いた以外は実施例1と同様にして吸放湿性材料を得た。また、感光性マイクロゲル微粒子の粒径は約70nmであった。

【0021】(実施例3、4) 実施例1において、高分子乳化剤水溶液の添加量を100部、120部としたものをそれぞれ実施例3、4とし、実施例1と同様にして吸放湿性材料を得た。なお、感光性マイクロゲル微粒子の粒径は実施例3では約210nm、実施例4では190nmであった。

【0022】(比較例1) 実施例1(a)において得られた反応性高分子乳化剤の乾燥物と、R-45ACR-LCとを、実施例1と同様の比率にて、2本ロールで練り込み、500μmのシートを作製し、得られたシートに1000mJの紫外線を照射して架橋させた。

【0023】(吸放湿性の評価) 得られたシートの吸放湿性を以下のように評価した。結果を表1に示す。吸湿性は、シートを50mm×100mmの大きさにカットし、温度30℃、相対湿度90%の雰囲気中に24時間放置し、各サンプルの吸湿量を以下の式より求めた。

【0024】

【数1】

$$\text{吸湿後の重量 (g)} - \text{吸湿前の重量 (g)}$$

$$\times 100$$

$$\text{吸湿量 (\%)} = \frac{\text{吸湿後の重量 (g)} - \text{吸湿前の重量 (g)}}{\text{吸湿前の重量 (g)}} \times 100$$

【0025】また、放湿性については、吸湿量を測定した各サンプルを温度25℃、相対湿度65%の雰囲気内

に放置し、各サンプルの重量の経時変化を測定し、以下の式より残存量を求めた。

【0026】

* * 【数2】

放湿後の重量(g) - 吸湿前の重量(g)

$$\text{残存量 (\%)} = \frac{\text{放湿後の重量 (g)} - \text{吸湿前の重量 (g)}}{\text{吸湿前の重量 (g)}} \times 100$$

【0027】

※ ※ 【表1】

表1 吸放湿性の評価結果

	吸湿量 (%)	残存量 (%)			
		10分後	30分後	60分後	120分後
実施例1	49.2	21.1	7.0	1.3	0.8
実施例2	48.2	22.9	6.6	1.2	1.0
実施例3	65.1	26.1	6.8	1.4	1.1
実施例4	83.8	34.3	7.2	1.6	1.2
比較例1	36.7	29.7	13.5	5.6	4.0

【0028】

【発明の効果】本発明の吸放湿性材料は、感光性マイクロゲル表面のカルボキシル基の量に応じた吸湿性を有し、かつ低湿度下では速やかに放湿するという特徴を持つ。また、コアを構成する重合性二重結合を有するモノ

マーの種類、または感光性マイクロゲル微粒子表面の官能基密度を変えることによって、吸放湿性材料の強度、硬度、耐候性等の諸物性をコントロールできるため、防曇材料、乾燥剤、湿度センサー、温度調節剤等へ広く利用することが可能となる。

THE TRADE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)